23 リサイクル炭素繊維と炭素繊維複合糸からなるバネ材料の開発

藤田浩行, 東山幸央, 新田恭平, 中野恵之

1 目 的

トラックやバス、商用車等で使用される板バ ネや減速機等多用な分野で使用される歯車等を それら金属素材の替わりに、炭素繊維(CF)で 強化された製品開発が望まれている。ガラス繊 維強化製については、スウェーデンに拠点を置 く Volvo Cars が「XC90」などの乗用車にリー フ式サスペンション(板バネ)に採用されてい る。構造が単純であるため、従来のサスペン ションより軽量、さらに荷室の拡大にもつな がったという¹⁾。炭素繊維強化に置き換えたい というニーズは高いが、コスト高が最大の課題 となっている。

一方、炭素繊維強化複合材料から炭素繊維を 取り出す技術も様々開発 2.3)され、実用化レベル にある技術も存在する。今後、リサイクルされ た炭素繊維の利用や製造技術の開発により低コ スト化が図られ、用途拡大に繋がるものと期待 される。ただし、一般的にリサイクル炭素繊維 は不連続で不織布状であるため、連続繊維の形 態よりも強度が劣る。

そこで本研究は、連続繊維である炭素繊維複 合糸 ⁴⁾ からなるテキスタイルとリサイクルされ た不織布状の炭素繊維を組み合わせることで、 低コストで優れた機械的特性を有し熱可塑性樹 脂を母材とした複合材料の開発を目指した。自 動車用を始めとする板バネ ¹⁾は、長さに比べて 直交方向は短く、主として長手方向に荷重が加 わる。そのため試作する材料は、表面は一方向 の連続した炭素繊維が、その内層は不織布状の リサイクル炭素繊維からなる層のサンドイッチ 構造とした。まず各層の機械的特性に関して、 相溶化剤や成形条件の影響について評価した後、 サンドイッチ構造の材料を成形し、その曲げ特 性について明らかにしたので報告する。

2 実験方法

2.1 炭素繊維一方向ナイロン 66 複合材料の 作製

炭素繊維は一方向、母材をナイロン66樹脂と した複合材料を成形した。ミシンで作製した炭 素繊維複合糸をたて糸に、よこ糸にナイロン66 のモノフィラメント糸で構成された織物を作製 することで、一方向強化の複合材料を成形した。 炭素繊維複合糸の構成を表1に示す。炭素繊維 は三菱ケミカル(株)製の3Kを、ナイロン66糸 はユニプラス(株)製の太さ130Dのモノフィラメ ント糸を使用して複合糸(図1)を作製した。 なお、複合糸における炭素繊維の体積含有率Vf は、59.4vol%である。上記の炭素繊維複合糸を たて糸に、よこ糸に表1と同じナイロン66糸を 用いて織物(図2)を試織した。織物規格を表 2に示す。織物全体占める炭素繊維の体積含有 率Vfは、56.4vol%である。よこ糸に用いたナイ ロン66糸の太さや密度変更により、複合材料に おける CF 含有率の制御を行った。また、よこ 糸により成形時のたて糸の方向性を維持した。

表1 炭素繊維複合糸の構成

炭素 繊維	ナイロン 66 糸		CF 含有率	
	巻縫糸	引揃糸	重量 比率	体積 比率
3K	130D	なし	69.8 wt%	59.4 vol%



図1 炭素繊維とナイロン 66 糸からなる複合糸

表2 試織した織物規格

	構成	密度 (本/インチ)	CF 含有率	
たて糸	複合糸	20	67 1	56 /
よこ糸	PA66 糸 (130D)	17	wt%	vol%



図2 炭素繊維複合糸から作製した織物

試作した織物は、たて糸方向を揃えて9枚積 層し、熱盤式真空油圧プレス機(VH1.5-2248 型;北川精機(株)製)を用いて炭素繊維一方向 ナイロン 66 複合材料を成形した。

熱可塑性樹脂を母材とした場合、溶融粘度が 高いため、樹脂の含侵性や炭素繊維との密着性 改善に様々な成形技術や表面改質方法が開発さ れている⁵⁰。本研究では、ナイロン 66 樹脂の含 侵性を促すため、相溶化剤の使用や炭素繊維表 面に付着しているサイジング剤の除去を試織織 物へ実施し、その後成形した複合材料の特性を 評価することで、その影響について評価した。 試織織物への前処理方法を表3に示す。処理 A の乾燥前後で織物の重量は 1%程度低下した。 これは主としてナイロン 66 糸に含まれる水分で あると考えられる。また、相溶化剤は、織物の 重量に対して、2 wt%弱付着させた。

成形工程における基本的な熱盤のヒートパ ターンを図3に示す。成形は真空雰囲気で開始 し、300℃、20min 間加熱後の冷却時 200℃に おいて大気開放した。真空雰囲気における成形 は、樹脂の酸化劣化の防止とボイド低減を狙っ たものである。大気開放すると熱盤温度は急激 に降下する。

なお、試料に負荷される面圧は 6MPa とした。

表3 試織織物の前処理

А	熱風乾燥機内に放置(60℃、24h)
р	上記乾燥試料をアセトンに浸漬しなが
В	ら超音波洗浄(30min)し、再度乾燥
	乾燥試料を相溶化剤の溶解したアセト
С	ン溶液に浸漬しながら超音波洗浄
	(30min)し、再度乾燥



図3 成形工程における熱盤のヒートパターン

2.2 リサイクル炭素繊維からなる複合材料の作製

プリプレグによる成形品や成形工程において ロスとなった材料から取り出されたリサイクル 炭素繊維(R-CF)とナイロン 66 繊維から構成 された不織布を使用した。図4内の太い繊維が ナイロン 66 繊維であり、成形時溶融して複合材 料の母材となる。図5に R-CF の電子顕微鏡画 像を示すが、一部の繊維には樹脂の残存が見ら れたが、ほとんどの繊維には残存はなく、平滑 な表面であった。なお、不織布の単位面積当た りの重量は約 250g/m² で、不織布に占める炭素 繊維の体積含有率は、44.0vol%である。



5μm

図4 R-CF とナイロン 66 繊維からなる不織布

図5 リサイクル炭素繊維の電子顕微鏡画像

複合材料の作製は、不織布7枚積層し、一方 向材同様、図3の温度で加熱して成形した。な お、成形前に表3の条件AおよびCの前処理を 実施した。

加圧は、織物同様 6MPa で実施したが、後述 のとおり 6MPa では、材料内部に多くのボイド が残存しており、加圧が不十分なことがわかっ た。そこで、不織布の成形は 15MPa を基本の 成形圧とした。不織布の場合、炭素繊維のスプ リングバックにより大きな荷重を要すると考え られた。

2.3 複合糸からなる織物とR-CF不織布を積層 した複合材料の作製

細長い形状である板バネの変形は、主として 曲げ変形で、外側は引張荷重、内側は圧縮荷重 が負荷されるが、中立面から距離が遠いほど大 きな荷重が加わる。つまり、弾性率の大きい材 料を外側に配置することで材料全体の変形を低 下させることが可能である 6。そこで、図6の とおり、外側に複合糸からなる織物を、内側に R-CF の不織布を積層したサンドイッチ構造の 複合材料を2種類(H1、H2)作製した。積層 条件を表4に示す。積層構成は、積層順と積層 枚数(PLY)を示している。

前処理は、複合糸織物については表3の条件 C を、R-CF 不織布は、条件 A の乾燥のみとし た。その理由は R-CF 不織布の場合、織物程、 相溶化剤の効果がなかったこと。また、大量に 加工液を吸収してしまうなどの問題があったた めである。成形は図3のヒートパターンにより 最大 15MPa で加圧して行った。



図 6 サンドイッチ構造の複合材料

	積層構成	不織布の 割合	材料全体の CF 含有率
H1	織物:2PLY R-CF:4PLY 織物:2PLY	43.8 wt%	62.0 wt%
H2	織物:1PLY R-CF:6PLY 織物:1PLY	73.4 wt%	$58.5 \mathrm{~wt\%}$

表4 複合糸織物と R-CF 不織布からなる複合材料

2.4 3点曲げ試験

試作した材料は、JIS K 7074-1988(炭素繊 維強化プラスチックの 曲げ試験方法) に準拠 して、3点曲げ試験を実施した。炭素繊維方向 と直交方向へ長さ 100mm、幅 15mm の短冊状 に5本ずつ切り出し、支点間距離 80mm、たわ み速度 5mm/min で行った。

実験結果と考察

炭素繊維一方向ナイロン 66 複合材料の 3.1曲げ特性

図7に前処理と曲げ強度の関係を、図8に曲 げ弾性率について示す。その結果、アセトン処

理および相溶化剤の前処理により、曲げ強度お よび曲げ弾性率が大幅に向上した。繊維方向に おいては、条件CはAと比較して強度で1.7倍 以上、弾性率は約 1.3 倍となった。なお、直交 方向は炭素繊維の配向はないため繊維方向と比 較すると 1/20~1/30 と小さいが、前処理により 向上は見られた。

図9は、繊維方向の曲げ試験における曲げ応 カーひずみ曲線の代表例である。条件 C は最大 応力に達した直後、一気に応力が低下している が、試料全て完全に破断していた。図10に条件







一方向複合材料の前処理と曲げ弾性率



図9 一方向複合材料(繊維方向)の曲げ応力・ひずみ曲線



(a) 条件 A
(b) 条件 C
図 10 曲げ試験後試料の側面





(b) 条件 C 図 11 曲げ試験における破断断面

AとCの試験後試料の側面画像を示す。条件A は積層面の層間に亀裂が複数見られたが、条件 Cの試料に層間の亀裂は見られず、繊維破断に よる破壊であった。また、図11(a)に条件Aの破 断断面を、(b)に条件Cの破断箇所の炭素繊維表 面の電子顕微鏡画像を示す。条件Aは、炭素繊 維が樹脂から引き抜けた箇所が多くあったが、 条件Cにはほとんど見られず、炭素繊維表面に は樹脂の付着が確認された。

図12に繊維方向の試料について前処理と比重の関係を示す。強度や弾性率と同様な傾向を示している。また、図13に、試料全て(15点=3条件×5本)について比重と曲げ強度の関係を示す。その結果、相関係数 0.946 と両者には高い正の相関関係が見られた。

上記の結果について以下のとおり考察した。 条件Bのアセトン処理では、炭素繊維表面のサ イジング剤およびナイロン糸表面の油剤が除去 されることで繊維と樹脂との密着性が改善され、 強度、弾性率とも向上したと思われる。また、 樹脂の含浸性も改善されることでボイドも低減 し、比重も増加したと考えられる。条件Cは、



比 重

図 13 一方向複合材料の比重と曲げ強度(繊維方向)

アセトン処理による効果に加え、繊維表面に付着した相溶化剤が成形時のナイロン66樹脂の溶融粘度を大きく低下させることで樹脂の含浸性をさらに高め、界面強度向上により強度、弾性率を大きく上昇させたと予想される。

3.2 リサイクル炭素繊維からなる複合材料の 曲げ特性

図14に R-CF 不織布による複合材料(乾燥の みで成形圧力 6MPa、15MPa および表3の条件 C、15MPa で成形した試料)の曲げ強度を、図 15 に曲げ弾性率を示す。なお、不織布内の R-CF は、製造工程にて方向性が見られたが、そ の方向を試験試料の長手方向として評価した。 6MPa で成形した場合、曲げ強度、弾性率とも 15MPa と比べると大幅に小さい。図の左から比 重を示すと、0.914、1.378、1.399で、6MPaの 場合、加圧が不十分で試料内にボイドが多くあ り、比重が小さくなった。また、相溶化剤の効 果は、織物程大きくない。これは、R-CF の場 合、繊維の取り出し工程においてサイジング剤 が除去されたことが要因として考えられる。



3.3 複合糸からなる織物とR-CF不織布を積層 した複合材料の曲げ特性

表4の複合材料の曲げ強度および曲げ弾性率 の平均値を図16に、図17にR-CF不織布から なる材料(成形圧力 6MPa、15MPa)と表4の 材料の曲げ応力-ひずみ曲線の代表例を示す。そ の結果、織物を積層することによる補強効果を 期待したが、H1(曲げ強度:418.9MPa)の場 合、その効果は全く見られなかった(R-CF不 織布:413.9MPa)。ひずみの小さい領域(図17) では、傾きはR-CF不織布より大きくなってい るが、その後傾きは大きく低下している。図 18(a)に試験後試料の側面を示すが、織物と不織 布の層間剥離により破壊に至り、織物が曲げ変 形における荷重を分担できていない。

一方、H1より織物の割合が少ないH2である が、R-CF 不織布からなる材料と比較して曲げ 強度 1.59 倍、曲げ弾性率 1.86 倍と高い補強効 果が得られた。層間剥離も一部試料で見られた が、図 17 のとおり最大応力を示した直後、一気 に破壊した(図 18)。これは、最も大きな荷重 が負荷される最外層の織物が十分荷重分担した 結果である。当初は、織物の割合が多い H1 の 方が優れた特性が得られると予想したが、反対 の結果となった。その要因については、以降で 検討する。



曲げひずみ(%)

図 17 不織布単体および不織布と織物積層材の 曲げ応力-ひずみ曲線



(a) H1(b) H2図 18 積層材の曲げ試験後試料の側面

3.4 一方向織物積層による複合効果の検討 一方向複合材料(UD)と R-CF 不織布複合材料 を比較すると、炭素繊維の方向性や連続性など の影響により強度および弾性率は大きく異なっ たと考えられた。また、両者を組み合わせ、 UD 材を外側に配置することで、低コストで優 れた特性を有した材料開発を目指した。ここで は複合則等の観点からその効果を検討する。 **R**-CF 不織布複合材料の断面が幅 b、高さ h、 曲げ剛性を(EI)_{R-CF}、同一サイズの断面形状の外 側に厚み t の UD 材を積層した材料全体の曲げ 剛性を(EI)_{ALL} とした場合、以下の式(1),(2)で表 すことができる。



$$(EI)_{R-CF} = E_{R-CF} \frac{1}{12} bh^3 \qquad \dots (1)$$

$$(EI)_{ALL} = \frac{b}{12} [E_{R-CF}(h-2t)^3 + E_{UD} \{h^3 - (h-2t)^3\}] \qquad \dots (2)$$

ここで、(EI)_{R-CF}を基準として、(EI)_{ALL}との比 R(=(EI)_{ALL}/(EI)_{R-CF})を算出し、R-CF 不織布単体 の実験値に乗じた数値と積層材料の曲げ弾性率 の実験値とを比較した。積層材料 H1、H2 の断 面サイズおよび UD 材の厚みは実測値(表5) とし、 E_{UD} および E_{R-CF} は実験結果から 121.9GPa、36.5GPa とした。

また、積層材料の曲げ強度 σ_{ALL_max}について は、表4の UD 材および R-CF 不織布の体積比 率と各層の強度から式(3)で算出した。

 $\sigma_{ALL-max} = \sigma_{UD_max} UD_{Vol\%} + \sigma_{R-CF_max} R- CF_{Vol\%}$

	表 5	断面サ	イズと	曲げ	単性率の ⁻	(3) 予測
4#	1	1			積層材全体	
侑 成	b mm	h mm	t mm	R	計算値 R*E _{R-CF}	実験値
H1	15	1.38	0.2	2.50	91.3 GPa	62.9 GPa
H2	15	1.58	0.1	1.78	65.0 GPa	68.0 GPa

表 6	各層の特性からの積層材の強度予測

構	UD		R-CF		積層材強度:MPa	
成	σ_{\max}	vol%	σ_{\max}	vol%	計算値	実験値
H1	1317.4	56.2	413.9	43.8	921.7	418.9
H2	MPa	26.6	MPa	73.4	654.2	659.4

表5、6に計算結果を示すが、曲げ弾性率および曲げ強度ともH2の積層材は計算値とほぼ 同様の値を示し、表面にUD材を配置することでR-CF不織布単体と比較し、高い補強効果を 確認することができた。一方、UD材を多く配置したH1はその効果は得られなかった。

曲げ変形において作用するせん断力 Q による 矩形断面のせん断応力は式(4)で表すことができ るが、中立軸で最大値を示し、中立軸からの距 離 y_1 (図 19)が大きいほど小さくくなる。つま り、UD 材が厚いほど、R-CF 不織布材料との層 間におけるせん断応力は大きくなって層間剥離 が生じ、補強効果が得られなかったと考えられ る。

$$\tau = \frac{3Q}{2bh} \left\{ 1 - \left(\frac{2y_1}{h}\right)^2 \right\} \qquad \cdots (4)$$

4 結 論

表面は一方向の連続した炭素繊維が、その内 側は、不織布状のリサイクル炭素繊維からなる 層による材料を作製し、各層およびサンドイッ チ構造の材料の曲げ特性について評価した。以 下に得られた成果の概要を示す。

(1)炭素繊維とナイロン66糸からなる複合糸 の織物で UD 材を成形し、曲げ強度 1300MPa 以上、曲げ弾性率 120GPa 以上の優れた機械的 特性を有する材料を作製することができたが、 前処理条件により特性は大きく変化した。

(2) R-CF 不織布の上下表面に UD 材を積層す
ることで高い曲げ強度、弾性率を得ることがで
きた。ただし、積層構成が特性を左右する。

(3) UD 材による補強効果を複合則で算出し、 計算値と実験値の比較を行ったところ、層間剥 離が発生していない材料構成の場合、近い数値 が得られた。

参考文献

- https://monoist.atmarkit.co.jp/mn/articles/1707/21 /news040.html.
- 2) 廃棄物資源循環学会誌, Vol. 24, No. 5, pp. 371 - 378, 2013
- 8) 廃棄物資源循環学会誌, Vol. 29, No. 2, pp. 133-141, 2018
- 4) "熱可塑性 CFRP 技術集-材料成形・加工・リサイクル-サイエンス&テクノロジー㈱, pp129-147 (2015)
- 5) "CFRP の繊維/樹脂界面制御と成形加工技術",技術情報協会(2015)
- 6) 日本複合材料学会誌, Vol.22, No, 1, pp. 19-25 (1996)

(問合せ先 藤田浩行)